



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(11) (21) Patenttihakemus - Patentansökan 933104
(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5
D 21C 9/16
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 06.07.93
(24) Alkupäivä - Löpdag 06.07.93
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 07.01.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet
06.07.92 BE 9200627 P

(71) Hakija - Sökande

1. Solvay Interlox (Societe Anonyme), 33 rue du Prince Albert, 1050 Bruxelles, Belgium, (BE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Devenyns, Johan, Pronkerwtlaan, 30, 1020 Bruxelles, Belgium, (BE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä kemiallisen paperimassan delignifioimiseksi
Förfarande för delignifiering av kemisk pappersmassa

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä kemiallisen paperimassan ligniinin poiston selektiivisyyden parantamiseksi peroksihappoa käyttämällä, jossa menetelmässä keitosta saapuvaa raakamassaa käsitellään tämän orgaanisen peroksihapon vesiliuoksella vähintään yhden, fosfonihapoista ja niiden suoloista valitun stabiloivan aineen läsnä ollessa.

Uppfinningen avser ett förfarande för förbättring av selektiviteten vid avlignifieringen av en kemisk pappersmassa genom utnyttjande av peroxisyra, varvid den från koket kommande råmassan enligt uppfinningen behandlas med en vattenlösning av denna peroxisyra i närvaro av åtminstone ett stabiliserande medel som valts bland fosfonsyror och deras salter.

Menetelmä kemiallisen paperimassan delignifioimiseksi

Keksintö koskee menetelmää ligniinin poistamiseksi kemiallisesta paperimassasta.

- 5 Tunnetaan menettely, jonka mukaan selluloosamateriaaleja kemiallisten reagenssien läsnä ollessa keittämällä saatuihin kemiallisiin raakapaperimassoihin kohdistetaan käsittelyvaihesarja, jossa ligniini poistetaan ja suoritetaan valkaisu ja johon liittyy hapettavien kemiallisten tuotteiden käyttö. Kemiallisen massan tavanomaisen valkaisu-sarjan ensimmäisen vaiheen päämääränä on saattaa loppuun ligniinin poisto raakamassasta, joka saadaan keittomenettelystä. Tämä ensimmäinen ligniinin poistovaihe suoritetaan tavanomaisesti käsittelemällä raakamassaa kloorilla happamassa ympäristössä tai yhdistelmällä kloori-klooridioksidi, seoksena tai peräkkäin, jotta tämä reagoisi massan jäämäligniinin kanssa ja muodostuisi kloroligniinejä, jotka voidaan uuttaa massasta tekemällä nämä kloroligniinit liukoisiksi alkalisisessa ympäristössä myöhemmässä käsittelyvaiheessa.

- 20 Erilaisista syistä tietyissä tilanteissa osoittautuu hyödylliseksi, mikäli tämä ensimmäinen ligniinin poistovaihe voidaan korvata käsittelyllä, jossa ei enää tarvita kloorireagenssia.

- 25 On jo ehdotettu kraft-massan käsittelyä ensimmäisellä, happea käyttävällä vaiheella, jota seuraa peretikkahappoa käyttävä vaihe 70 °C:ssa dietyleenitriamiinipentaetikkahapon (DTPA) läsnä ollessa (JP-patenttihakemus 55/94 811, joka hakemus on jätetty yrityksen Mitsubishi Gas Chemical nimissä). Tässä tunnetussa menetelmässä stabiiloivan aineen DTPA:n läsnäolo estää selluloosaketjujen merkittävän hajoamisen. Kuitenkaan stabiiloivan aineen suojavaikutus ei vielä saavuta riittävää tasoa, joka tarvitaan korkealaatuisten massojen tuottamiseksi.

Keksintö pyrkii tuottamaan parannuksen tunnettujen menetelmien huonoihin puoliin antamalla käyttöön menetelmän, joka toteuttaa tehokkaan ligniinin poiston kemiallisesta raakamassasta, jolloin laajalla lämpötila-alueella
5 voidaan saada massoja, jotka osoittavat oleellisia hyviä ominaisuuksia.

Täten keksintö koskee menetelmää kemiallisen paperimassan ligniinin poiston selektiivisyyden parantamiseksi orgaanista peroksihappoa käyttämällä, jonka menetelmän
10 mukaan keittomenetelmästä saapuvaa raakamassaa käsitellään orgaanisen peroksihapon vesiliuoksella stabiloivan aineen läsnä ollessa, jolloin mainittu peroksihappo käsittää vähintään yhden yhdisteen, joka valitaan fosfonihappojen ja niiden suolojen muodostamasta ryhmästä.

Keksinnön mukaan kemiallisen paperimassan tarkoitetaan merkitsevän massoja, joihin on jo kohdistettu ligniinin poistokäsittely, kun läsnä on kemiallisia reagensseja, kuten natriumsulfidia alkalisessa ympäristössä (kraft- tai sulfaattikeitto), rikkidioksidia tai rikkihapokkeen metallisuolaa happamassa ympäristössä (sulfiitti- tai bisulfiittikeitto). Keksinnön mukaan kemiallisen paperimassan
20 tarkoitetaan samoin merkitsevän massoja, joita kutsutaan kirjallisuudessa "puolikemiallisiksi massoiksi", kuten sellaiset, joiden kohdalla keitto on suoritettu käyttämällä rikkihapokkeen suolaa neutraalissa ympäristössä (neutraali sulfiittikeitto, jota edelleen kutsutaan NSSC-keittoksi), samoin kuin massoja, jotka on saatu liuottimia
25 käyttävillä menetelmillä, kuten massat Organosolv, Alcell^R, Organocell^R ja Asam, joita kuvataan kirjassa "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. painos, osa A18,
30 1991, s. 568 ja 569.

Keksintö koskee erityisesti massoja, joihin on kohdistettu kraft-keitto. Kaikki puutyypit, joita käytetään kemiallisten massojen tuottamiseksi, sopivat keksinnön mukaisen menetelmän suoritukseen, ja etenkin ne, joita käy-
35

tetään kraft-massoihin, nimittäin pihkaiset puut, kuten esimerkiksi erilaiset mänty- ja kuusilajit, ja lehtipuut, kuten esimerkiksi punapyökki, tammi, eukalyptus ja valkopyökki.

- 5 Keksinnön ensimmäisen muunnoksen mukaan orgaaninen peroksihappo valitaan tavanomaisesti permuurahaishaposta ja alifaattisista karboksyyliperoksihapoista, jotka käsittävät yhden perkarboksyyliiryhmän ja lineaarisen tai haarauneen tyydyttyneen alkyyliketjun, jossa on vähemmän
- 10 kuin 11 hiiliatomia. Edullisia ovat alifaattiset karboksyyliperoksihapot, jotka käsittävät lineaarisen tyydyttyneen alkyyliketjun ja vähemmän kuin 6 hiiliatomia. Esimerkkejä tällaisista peroksihapoista ovat peretikkahappo, perpropaanihappo, n-perbutaanihappo ja n-perpentaanihappo.
- 15 Peretikkahappo on erityisen edullinen tehokkuutensa johdosta sekä sen valmistusmenetelmien suhteellisen yksinkertaisuuden johdosta.

- Keksinnön mukaisen menetelmän muunnoksessa orgaaninen peroksihappo valitaan karboksyylidiperoksihapoista,
- 20 jotka käsittävät lineaarisen tai haarauneen alkyyliketjun, jossa on vähemmän kuin 16 hiiliatomia, ja kaksi perkarboksyyliiryhmää, jotka on substituoitu hiiliatomeissa, jotka sijaitsevat asemassa alfa-omega toisiinsa nähden. Esimerkkejä tällaisista peroksihapoista ovat 1,6-diperoksiheksaanidionihappo, 1,8-diperoksioktaanidionihappo ja
- 25 1,10-diperoksidekaanidionihappo ja 1,12-diperoksidodekaanidionihappo.

- Keksinnön mukaisen menetelmän toisessa muunnoksessa orgaaninen peroksihappo valitaan aromaattisista peroksihapoista, jotka käsittävät vähintään yhden perkarboksyyliiryhmän bentseeniydintä kohden. Edullisesti valitaan aromaattisia peroksihappoja, jotka käsittävät vain yhden perkarboksyyliiryhmän bentseeniydintä kohden. Esimerkki tällaisesta haposta on peroksibentsoehappo.
- 30

Keksinnön mukaisen menetelmän seuraavan muunnoksen mukaan valitaan orgaaninen peroksihappo, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla tai jollain muulla funktionaalisella orgaanisella substituentilla. Jonkin muun funktionaalisen orgaanisen substituentin tarkoitetaan merkitsevän funktionaalista ryhmää, kuten karbonyyliryhmää (ketoni, aldehydi tai karboksyylihappo), alkoholiryhmää, tyypeä sisältäviä ryhmiä, kuten ryhmät nitriili, nitro, amiini ja amidi, rikkiä sisältäviä ryhmiä, kuten sulfo- ja merkaptoryhmät.

Käytetty peroksihappo voi olla kaupallinen vesiliuos, joka käsittää vähintään 10 paino-% peroksihappoa, tasapainossa vähintään 12 paino-%:n vastaavaa orgaanista happoa kanssa, ja vähintään 1,5 paino-% vetyperoksidia useimmiten pienen määrän katalysaattoria läsnä ollessa vähintään 0,3 paino-%:n vahvaa happoa, yleensä epäorgaanista happoa, muodossa. Esimerkki hyvin sopivasta kaupallisesta orgaanisesta peroksihappokoostumuksesta on peretikkahapon konsentroidu vesiliuos, joka käsittää noin 34 paino-% peretikkahappoa, noin 44 paino-% etikkahappoa, noin 5 paino-% vetyperoksidia ja noin 1 paino-%:n rikkihappoa. On samoin mahdollista valmistaa peroksihappo välittömästi ennen sen käyttöä saattamalla tarkoituksenmukaisissa olosuhteissa 50 - 100 painoprosenttinen etikkahappo reagoimaan vetyperoksidin konsentroidun, 30 - 85 painoprosenttisen vesiliuoksen kanssa, kun läsnä on katalysaattorina pieni määrä epäorgaanista happoa.

Peroksihappoa voidaan erotuksetta käyttää peroksihapon vesiliuoksena tai myös tämän peroksihapon ammonium-, alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisuolan muodossa.

Keksinnön mukainen käsittely peroksihapolla voidaan suorittaa laajalla lämpötila-alueella. Yleensä käsittely peroksihapolla suoritetaan lämpötilassa vähintään 2 °C ja edullisesti vähintään 20 °C. Samoin tämä lämpötila ei yleensä ylitä 98 °C:ta ja edullisesti ei ylitä 95 °C:ta.

Keksinnön mukainen menetelmä sopii erityisen hyvin käytettäväksi korkeissa lämpötiloissa, eli vähintään 50 °C ja edullisesti vähintään 75 °C.

5 Yleensä käsittely orgaanisella peroksihapolla suoritetaan ilmakehänpaineessa. Käsittelyn kesto riippuu lämpötilasta ja massan valmistuksessa käytetyn puun alkupe-
räästä sekä edeltäneen keiton tehokkuudesta. Kestot noin 120 - noin 360 minuuttia sopivat hyvin.

10 Peroksihappokäsittelyvaiheen pH voi olla yhtä hyvin happamalla pH-alueella kuin alkalisella pH-alueella. Edullisia ovat kuitenkin kohtalaisen happamat pH:t. Käytännössä edullisesti pH säädetään arvoon vähintään 3,5. Samoin useimmiten on sopivaa, ettei pH:n arvoa 6,5 ylitetä.

15 Keksinnön mukainen käsittely voidaan suorittaa kaikentyyppisissä laitteissa, jotka soveltuvat paperimassan käsittelyyn happamalla reagensseilla. Raakamassan pidätys-
amme, jollainen on kaikissa valkaisulaitoksissa ja joka toimii puskurisäiliönä puun keittoyksikön ja massan val-
kaisu-
20 kaisuyksikön välillä, sopii erityisen hyvin keksinnön mukaisen menetelmän suoritukseen. Massa voidaan siten käsitellä tässä varastointinsa aikana, ilman että on investoitava kalliiseen erikoislaitteeseen.

25 Massan pitoisuudeksi käsittelyvaiheessa orgaanisella peroksihapolla valitaan yleensä vähintään 5 % kuivamateriaaleja ja edullisesti vähintään 10 % kuivamateriaaleja. Useimmiten pitoisuus ei ylitä 40 % kuivamateriaaleja ja edullisesti ei ylitä 30 %.

30 Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty orgaanisen peroksihapon määrä valitaan massan jäämälineinipitoisuuden sekä käsittelyn keskimääräisen keston funktiona. Yleensä määrät vähintään 0,1 % ja edullisesti vähintään 1 paino-% peroksihappoa kuivasta massasta sopivat hyvin. Useimmiten käytetään peroksihappomäärää, joka ei ylitä 10 paino-% kuivasta massasta ja edullisesti ei ylitä 5 %
35 tästä painosta.

Keksinnön mukaan käytetty stabiloiva aine kuuluu fosfonihappojen ja niiden suolojen ryhmään. Edullisesti se valitaan seuraavista: 1-hydroksietyylideeni-1,1-difosfonihappo (HEDPA), etyleenidiamiinitetra(metyleenifosfoni)hap-
 5 po (EDTMPA), dietyleenitriamiinipenta(metyleenifosfoni)hap-
 happo (DTMPA), trietyleenitetramiiniheksa(metyleenifosfo-
 ni)happo (TTHMPA), pentaetyleeniheksamiiniokta(metyleenifosfoni)happo (PHOMPA), sykloheksaanidiamiinitetra(mety-
 leenifosfoni)happo (CDTMPA) ja nitrilotri(metyleenifosfo-
 10 ni)happo (NTMPA). DTMPA:lla ja sen suoloilla on saatu erinomaisia tuloksia.

Käytetyt stabiloivan aineen kokonaismäärät ovat riippuvaisia puutyyppistä ja käytetystä keittomenettelys-
 tä. Yleissääntönä suositellaan käytettäväksi stabiloivan
 15 aineen määrää, joka on vähintään 0,05 paino-% kuivamateri-
 aalista ja edullisesti vähintään 0,2 paino-%. Stabiloi-
 van aineen määrät, jotka eivät ylitä 3 paino-% kuivamateri-
 aalista ja edullisesti eivät ylitä 2 paino-%, ovat yleensä riittäviä.

Keksinnön mukainen käsittely orgaanisella peroksi-
 hapolla voidaan samoin suorittaa useampien stabiloivien
 aineiden läsnä ollessa, jotka käsittävät vähintään yhden
 fosfonihapon tai sen jonkin suolan ja/tai natriumsilikaat-
 tia. Saattaa samoin osoittautua kiinnostavaksi yhdistää
 25 vähintään yhteen fosfonihappoon ja/tai natriumsilikaattiin
 magnesiumin vesiliukoista suolaa, kuten magnesiumsulfaat-
 tia.

Muunnoksena voi olla kiinnostavaa sijoittaa käsit-
 telyä orgaanisella peroksihapolla edeltämään vähintään yk-
 30 si pesu tai puhdistava esikäsittelyvaihe, jossa käytetään
 hapon vesiliuosta. Tämän pesun tai tämän vaiheen tarkoi-
 tuksena on uuttaa massasta metalli-ionien muodossa esiin-
 tyvät epäpuhtaudet, jotka ovat haitallisia valkaisu- ja/
 tai ligniinin poistomenettelyiden hyvän sujumisen kannal-
 35 ta. Kaikki epäorgaaniset tai orgaaniset hapot käytettyinä

vesiliuoksena, yksinään tai seoksena, sopivat. Vahvat epä-
 orgaaniset hapot, kuten esimerkiksi rikkihappo tai kloori-
 vetyhappo; sopivat hyvin.

Edullisesti pesu tai puhdistava esikäsittely hapol-
 5 la suoritetaan lisäksi metalli-ioneja kompleksoivan aineen
 läsnä ollessa. Tähän tarkoitukseen edellä mainittujen vah-
 vojen epäorgaanisten happojen seokset orgaanisten happojen
 kanssa, jotka kuuluvat aminopolykarboksyyli- tai aminopo-
 lyfosfonihappojen ryhmään, mukaan lukien niiden alkalime-
 10 tallisuolat, kanssa sopivat erityisen hyvin. Esimerkkejä
 tyydyttävistä aminopolykarboksyylihapoista ovat dietylee-
 nitriamiinipentaetikkahappo, etyleenidiamiinitetraetikka-
 happo (EDTA), sykloheksaanidiamiinitetraetikkahappo (CDTA)
 ja nitrilotrietikkahappo (NTA). Edullinen on dietyleeni-
 15 triamiinipentaetikkahappo (DTPA). Esimerkkejä aminopoly-
 fosfonihapoista ovat dietyleenitriamiinipenta(metyleen-
 fosfoni)happo (DTMPA), etyleenidiamiinitetra(metyleenifos-
 foni)happo (EDTMPA), sykloheksaanidiamiinitetra(metyleen-
 fosfoni)happo (CDTMPA) ja nitrilotri(metyleenifosfoni)hap-
 20 po. Edullinen on DTMPA. Käytetyt kompleksoivan aineen mää-
 rät ovat riippuvaisia valitun kompleksoivan aineen tehok-
 kuudesta sekä käsiteltävän massan metallipitoisuudesta.
 Käytännössä yleensä käytetään vähintään 0,01 paino-% komp-
 leksoivaa ainetta kuivasta massasta ja useimmiten vähin-
 25 tään 0,05 %. Samoin yleensä ei ylitetä 1 paino-% komplek-
 soivaa ainetta kuivasta massasta ja useimmiten ei 0,25 %.

Puhdistavan esikäsittelyn hapolla suoritulosuh-
 teet eivät ole kriittiset. Ne on määritettävä kussakin
 nimenomaisessa tapauksessa paperimassatyypin ja laitteis-
 30 ton, jossa käsittely suoritetaan, funktiona. Yleensä ot-
 taen sopivaa on suorittaa käytetyn hapon ja sen määrän
 valinta pH:n alle 7, esimerkiksi pH:n noin 1 - noin 6,5,
 saamiseksi ympäristöön. Erityisen edullisia ovat pH:t noin
 3,0 - noin 6,0. Lämpötila ja paine eivät ole kriittisiä,
 35 jolloin ympäristön lämpötila ja ilmakehänpaine sopivat

yleensä hyvin. Esikäsittelyn kesto voi vaihdella suurissa rajoissa käytetyn laitetyypin, hapon valinnan, lämpötilan ja paineen mukaan, esimerkiksi noin 15 minuutista useampaan tuntiin.

- 5 Samoin tietyissä erityisolosuhteissa, jotka ovat riippuvaiset käytetyn puun alkuperästä ja massan valmistamiseksi käytetyn keiton tyypistä, voi olla kiinnostavaa sijoittaa keittomenettelyn ja käsittelyn peroksihapolla väliin yksi tai useampi massan ylimääräinen ligniinin poistovaihe, jossa tai joissa käytetään kemiallisia reagensseja. Ligniinin poiston kemiallisia reagensseja käyttämällä tarkoitetaan merkitsevän yhtä hyvin ei-hapettavia reagensseja, kuten alkalinen reagenssi, kuten natriumin, magnesiumin tai kalsiumin hydroksidi tai karbonaatti, kuin
- 10 hapettavia reagensseja happamassa ympäristössä, kuten kloori, klooridioksidi, otsoni, epäorgaaninen peroksihappo, kuten peroksimonorikkihappo, vetyperoksidi happamassa ympäristössä, ja hapettavia reagensseja alkalisessa ympäristössä, kuten vetyperoksidi alkalisessa ympäristössä,
- 15 natrium- tai kalsiumhypokloriitti, molekyylimuodossa oleva happi tai otsoni. On samoin mahdollista yhdistää kaksi tai useampia näitä reagensseja yhteen käsittelyvaiheeseen.

- Muunnoksessa keksinnön mukaiseen menetelmään voidaan haluttaessa saada korkeita valkoisuustasoja sijoittamalla käsittelyä peroksihapolla seuraamaan tavanomaisten valkaisuvaiheiden sarja, jossa käytetään kemiallisia reagensseja, jotka sisältävät tai eivät sisällä kloorireagensseja. Esimerkkejä tällaisista vaihteista ovat seuraavat: kaasumaista happea tai otsonia käyttävät vaiheet,
- 25 alkalista vetyperoksidia käyttävät vaiheet, joissa läsnä on tai ei ole kaasumaista happea, klooridioksidia tai natriumhypokloriittia käyttävät vaiheet, alkaliset uutot, joissa käytetään lipeäkiveä.
- 30

- Keksinnön mukaisen menetelmän edullisessa muunnoksessa käsittelyä peroksihapolla sijoitetaan seuraamaan
- 35

valkaisu vaihe, jossa käytetään vetyperoksidia alkalisisessa ympäristössä. Tämä vetyperoksidia alkalisisessa ympäristössä käyttävä vaihe voidaan edullisesti suorittaa käyttäen vetyperoksidia, joka yleensä esiintyy peroksihapon kanssa:

5 käsittelyn peroksihapolla päätyttyä massa lisätään alkalia, minkä jälkeen suoritetaan valkaisu vetyperoksidilla suorittamatta välipesua peroksihappoa ja alkalista vetyperoksidia käyttävien vaiheiden välillä. Tarvittaessa lisätään lisämäärä vetyperoksidia, jotta saadaan tehokkaan

10 valkaisun suorittamiseksi tarvittava kokonaismäärä.

Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu kaikenlaisten kemiallisten massojen ligniinin poistoon ja valkaisuun. Se sopii hyvin kraft-massojen ja sulfiittimassojen ligniinin poistoon ja valkaisuun. Se sopii erityisen hyvin kraft-

15 massojen käsittelyyn.

Seuraavat esimerkit esitetään keksinnön havainnollistamiseksi kuitenkin sen kattavuutta rajoittamatta.

Esimerkit 1R ja 2R (eivät keksinnön mukaisia)

Näytteestä lehtipuumassaa, johon oli kohdistettu

20 kraft-keitto (lähtövalkoisuus 33,7 °ISO mitattuna normin ISO 2470 mukaan, kappa-indeksi 12,4 mitattuna normin SCAN C1-59 mukaan ja polymerisaatioaste 1 370 ilmaistuna glukosiyksiköiden lukumääränä ja mitattuna normin SCAN C15-62 mukaan) poistettiin ligniini käyttämällä kaksivaiheista sarjaa, joka käsitti ensimmäisen, peretikkahappoa (Paa)

25 käyttävän vaiheen ja toisen, alkalisen uuton natriumhydroksidilla vaiheen. Massa pestiin kyseisten kahden vaiheen välillä demineralisoidulla vedellä.

Käytetty peretikkahappo oli tasapainossa oleva vesiliuos, joka sisälsi 240 g/litra $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$:ta, 420 g/litra CH_3COOH :ta, 100 g/litra H_2O_2 :ta ja 7 g/litra H_2SO_4 :ää.

30

Ligniinin poiston jälkeen määritettiin käsitellyn massan valkoisuus, kappa-indeksi ja polymerisaatioaste.

Suoritusolosuhteet olivat seuraavat:

1. vaihe: peretikkahappoa käyttävä vaihe (vaihe Paa)

CH₃CO₃H-pitoisuus, g/100 g kuivaa massaa: 1,0
 40-%:isen DTPA:n tai 100-%:isen EDTA:n
 5 pitoisuus, g/100 g kuivaa massaa: 0,5
 lämpötila, °C: 90
 kesto, min: 240
 pitoisuus, paino-% kuivamateriaalia: 10

2. vaihe: Na-hydroksidia käyttävä vaihe (vaihe E)
 10 NaOH-pitoisuus, g/100 g kuivaa massaa: 2,0
 lämpötila, °C: 90
 kesto, min: 45
 pitoisuus, paino-% kuivamateriaalia: 10
 Saadut tulokset esitetään seuraavassa taulukossa:

15

| Esim. nro | Stabiloiva aine | pH Paa:n | | Lopullinen valkoisuus °ISO | Lopullinen kappa-indeksi | Lopullinen poly- merisaatioaste |
|--------------|--------------------|----------|---------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| | | alussa | lopussa | | | |
| 1R | DTPA | 4,35 | 4,20 | 48,0 | 7,73 | 750 |
| 20 2R | EDTA | 4,35 | 4,30 | 48,9 | 7,46 | 740 |

Esimerkki 3 (keksinnön mukainen)

Toistettiin esimerkki 1R/2R korvaten stabiloiva
 aine DTPA tai EDTA 0,5 g:lla dietyleenitriamiinipenta(metyleenifosfonihapon) heptanatriumsuolaa (DTMPNa₇) 100 g
 25 kuivaa massaa kohden.

Saadut tulokset olivat:

| Esim. nro | Stabiloiva aine | pH Paa:n | | Lopullinen valkoisuus °ISO | Lopullinen kappa-indeksi | Lopullinen poly- merisaatioaste |
|--------------|---------------------|----------|---------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| | | alussa | lopussa | | | |
| 30 1R | DTMPNa ₇ | 4,35 | 4,40 | 48,2 | 7,63 | 1 250 |

Esimerkki 4 (keksinnön mukainen)

Pihkapuumassaa, johon oli kohdistettu kraft-keitto
 35 ja jonka valkoisuus oli 30,5 °ISO, kappa-indeksi 26,7 ja
 polymerisaatioaste 1 510, valkaistiin käyttämällä nelivai-

heista sarjaa O Q P Paa, joka ei käsittänyt lainkaan kloorireagensseja, seuraavissa suoritusolosuhteissa:

| | | | | |
|----|--|--|--|------|
| | | <u>1. vaihe:</u> happea käyttävä vaihe (O) | | |
| | | paine, baaria: | | 5,5 |
| 5 | | NaOH-pitoisuus, g/100 g kuivaa massaa: | | 4,0 |
| | | MgSO ₄ ·7H ₂ O-pitoisuus, g/100 g kuivaa massaa: | | 0,5 |
| | | lämpötila, °C: | | 120 |
| | | kesto, min: | | 60 |
| | | pitoisuus, paino-% kuivamateriaalia: | | 14 |
| 10 | | <u>2. vaihe:</u> sekvestroivaa happoa käyttävä vaihe | | |
| | | 40-%:isen DTPA:n pitoisuus, g/100 g | | |
| | | kuivaa massaa: | | 0,5 |
| | | H ₂ SO ₄ :ää lähtö-pH:hon: | | 5,00 |
| | | lämpötila, °C: | | 55 |
| 15 | | kesto, min: | | 30 |
| | | pitoisuus, paino-% kuivamateriaalia: | | 4,0 |
| | | <u>3. vaihe:</u> H ₂ O ₂ :ta käyttävä vaihe (P) | | |
| | | H ₂ O ₂ -pitoisuus, g/100 g kuivaa massaa: | | 2,0 |
| | | <hr/> | | |
| | | NaOH-pitoisuus, g/100 g kuivaa massaa: | | 1,5 |
| 20 | | lämpötila, °C: | | 90 |
| | | kesto, min: | | 120 |
| | | pitoisuus, paino-% kuivamateriaalia: | | 10 |
| | | <u>4. vaihe:</u> peretikkahappoa käyttävä vaihe (Paa) | | |
| | | Paa-pitoisuus, g/100 g kuivaa massaa: | | 3,0 |
| 25 | | DTMPNa ₇ -pitoisuus, g/100 g kuivaa massaa: | | 0,5 |
| | | lämpötila, °C: | | 90 |
| | | kesto, min: | | 240 |
| | | pitoisuus, paino-% kuivamateriaalia: | | 10 |
| | | Saadut tulokset olivat seuraavat: | | |

30

| Esim. nro | Stabiloiva aine | pH Paa:n alussa lopussa | | Lopullinen valkoisuus °ISO | Lopullinen kappa-indeksi | Lopullinen poly- merisaatioaste |
|--------------|---------------------|----------------------------|-----|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 4 | DTMPNa ₇ | 3,6 | 3,4 | 68,8 | 4,61 | 1 070 |

Esimerkit 5R, 6R ja 7R (eivät keksinnön mukaisia)
sekä 8, 9 ja 10 (keksinnön mukaisia)

Näytteestä pihkapuu-kraft-massaa (lähtövalkoisuus
30,5 °ISO mitattuna normin ISO 2470 mukaan, kappa-indeksi
5 26,7 mitattuna normin SCAN C1-59 mukaan ja polymerisaatio-
aste 1 510 ilmaistuna glukoosiyksiköiden lukumääränä ja
mitattuna normin SCAN C15-62 mukaan), poistettiin ligniini
käyttämällä kaksivaiheista sarjaa, joka käsitti ensimmäi-
sen, peretikkahappoa käyttävän vaiheen (Paa) ja toisen,
10 alkalisen uuton natriumhydroksidilla vaiheen. Massa pes-
tiin kyseisten kahden vaiheen välillä demineralisoidulla
vedellä.

Käytetty peretikkahappo oli tasapainossa oleva ve-
siliuos, joka sisälsi 240 g/litra $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$:ta, 420 g/litra
15 CH_3COOH :ta, 100 g/litra H_2O_2 :ta ja 7 g/litra H_2SO_4 :ää.

Ligniinin poiston jälkeen määritettiin käsitellyn
massan valkoisuus, kappa-indeksi ja polymerisaatioaste.

Suoritusolosuhteet olivat seuraavat:

Reagenssien pitoisuudet (yksiköissä g/100 g kuivaa
20 massaa):

| Esim. nro | Vaihe 1 | | | | | Vaihe 2 |
|--------------|----------------------------------|---------------------|-------------------|---|------|---------|
| | $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ | DTMPNa ₇ | 36 °Be silikaatti | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | NaOH | |
| 25 | 5R | 3 | 0 | 3 | 0 | 2 |
| | 6R | 3 | 0 | 0 | 1 | 2 |
| | 7R | 3 | 0 | 3 | 1 | 2 |
| | 8 | 3 | 0,5 | 3 | 0 | 2 |
| | 9 | 3 | 0,5 | 0 | 1 | 2 |
| 30 | 10 | 3 | 0,5 | 3 | 1 | 2 |

Taulukossa DTMPNa₇ merkitsee dietyleenitriamiini-
penta(metyleenifosfoni)hapon heptanatriumsuolaa. Kaikissa
esimerkeissä 5R, 6R ja 7R sekä 8, 9 ja 10 käytettiin samo-
ja suoritusolosuhteita, jotka olivat vaiheelle 1 ja vas-
35 taavasti vaiheelle 2 seuraavat:

| | |
|--------------------------------------|---------|
| lämpötila, °C: | 90; 90 |
| kesto, min: | 240; 45 |
| pitoisuus, paino-% kuivamateriaalia: | 10; 10 |

Käsittelyn jälkeen määritettiin massan valkoisuus, kappa-indeksi ja polymerisaatioaste.

Saadut tulokset olivat seuraavat:

| 5 | Esim. nro | Lopullinen valkoisuus °ISO | Lopullinen kappa-indeksi | Lopullinen poly- merisaatioaste |
|----|--------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| | 5R | 38,1 | 13,8 | 820 |
| | 6R | 38,1 | 13,3 | 870 |
| 10 | 7R | 37,9 | 13,4 | 630 |
| | 8 | 40,7 | 14,4 | 1 350 |
| | 9 | 40,5 | 14,6 | 1 380 |
| | 10 | 41,4 | 14,4 | 1 360 |

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä kemiallisen paperimassan ligniinin poiston selektiivisyyden parantamiseksi orgaanista peroksihappoa käyttämällä, jonka menetelmän mukaan keittomenetelystä saapuvaa raakamassaa käsitellään tämän orgaanisen peroksihapon vesiliuoksella mainittua peroksihappoa stabiloivan aineen läsnä ollessa, t u n n e t t u siitä, että stabiloiva aine käsittää vähintään yhden yhdisteen, joka valitaan fosfonihappojen ja niiden suolojen muodostamasta ryhmästä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen peroksihappo on peretikkahappo.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely orgaanisella peroksihapolla suoritetaan lämpötilassa 50 - 98 °C.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfonihappo on dietyleenitriamiinipenta(metyleenifosfoni)happo.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että stabiloiva aine käsittää lisäksi natriumsilikaattia.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että peroksihappoa stabiloiva aine on yhdistelmä fosfonihaposta tai sen jostain suolasta magnesiumin vesiliukoisen suolan kanssa.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen käsittelyä orgaanisella peroksihapolla suoritetaan vähintään yksi pesumenettely tai käsittelyvaihe hapon vesiliuoksella.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että keittomenettelyn ja peroksihappokäsittelyn väliin sijoitetaan yksi tai useampi

vaihe, jossa/joissa massasta poistetaan ligniiniä kemiallisia reagensseja käyttämällä.

5 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että peroksihappokäsitte-
lyä seuraamaan sijoitetaan vaihe, jossa (massaa) valkai-
taan vetyperoksidilla alkalisisessa ympäristössä.

10 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukaisen me-
netelmän käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu
kraft-massojen, sulfiittimassojen ja liuottimia käyttävil-
lä keittomenetelmillä saatujen massojen ligniinin poistos-
sa ja valkaisussa.
